

[Technical Report]

Design of Low Cost Pipe Fitting Device for High-throughput Screening Reactor for Screening of Methanol Synthesis Catalyst

Kohji OMATA*, Masahiko HASHIMOTO, Yuhsuke WATANABE,
SUTARTO, Tetsuo UMEGAKI, and Muneyoshi YAMADA

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Aoba 07, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN

(Received October 14, 2003)

The high-throughput screening (HTS) reactor using the 96 well microplate system is useful for the optimization of Cu oxide catalyst for methanol synthesis. However, the number of parallel lines is sometimes insufficient for novel catalyst screening. Therefore, a low cost pipe fitting device and low cost HTS reactor for catalyst screening were designed.

Keywords

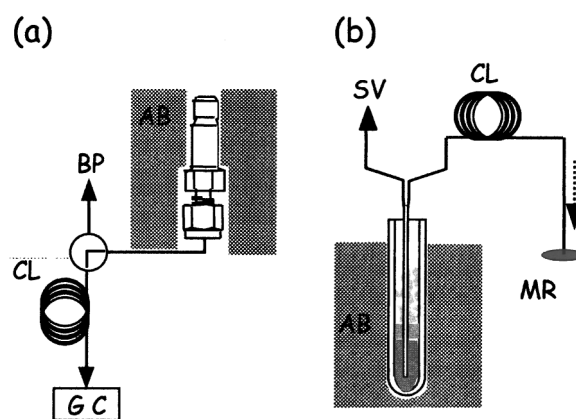
Combinatorial chemistry, High-throughput screening, 96 well microplate, Methanol synthesis

1. 緒 言

触媒組成最適化の手法として、多数の触媒の活性を並列的に評価する HTS (High-Throughput Screening)、触媒のパラメーター (組成、調製条件等) と触媒特性 (活性・選択性等) との間の非線形な関係を表現する NN (Neural Network)、最適なパラメーターの組合せを探索する GA (Genetic Algorithm) などを組み合わせたツールを開発しメタノール合成用の Cu 系酸化物触媒の組成最適化を進めてきた^{1)~8)}。7 成分系の Cu-Zn-Al-Cr-B-Zr-Ga 酸化物触媒の組成最適化では、96 ウェルマイクロプレートを用いる HTS 反応器⁶⁾ や、実験計画法による NN の学習用データの設計⁸⁾ などの手法を併用することにより一度の実験で十分なデータ数を確保できるようになったと言える。

一方、新規な触媒を探索するための 1 次スクリーニングでは一度の実験でさらに多くの触媒の活性評価が必要である。384 マイクロプレート型の反応器を用いる試みも報告されており⁹⁾、少なくともこの程度の数の反応ラインが望ましいと言える。ウェル数を増加することで、スクリーニングの効率の向上が期待されるが、同様の反応器を加圧条件下で用いるためには、ガスの分岐用ジョイント、減圧用デバイスなどが必要となり実現のためにはコストも問題となる。Fig. 1(a) は、12 個の触媒を平行に評価する装置に用いられた触媒容器の略図¹⁾ であり、全ての触媒容器を入れる高圧容器、ガス供給ライン、ガス分析装置等を除いて、図に示された一つの触媒用ラインだけでおよそ 14,000 円程度のコストがかかった。一方、Fig. 1(b) は 96 個の触媒を評価可能な装置⁶⁾ に用いた触媒容器とそのラインの略

図で、ダーラム管内の触媒層およびその下のガラスビーズ層には 2 本の SUS チューブをまとめて挿した注射針が貫通している。ここに示されたラインのコストは 9,000 円程度である。したがって、これらの方式をそのままさらに多くのラインを有する HTS 反応器の作製に用いるのはコスト的に困難であり、特にラインの接続用および減圧用のデバイスコストを削減しない限り 384 マイクロプレート型による HTS 反応器によるスクリ



(a) Line for 12 catalyst vessels costing JPY 14,000, (b) Line for 96 catalyst vessels costing JPY 9,000.

AB: aluminum block, BP: back-pressure regulator, CL: capillary loop, GC: gas chromatograph, MR: microplate reader, SV: stop valve.

Fig. 1 Reaction Lines for Individual Catalyst Vessels

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: omata@erec.che.tohoku.ac.jp

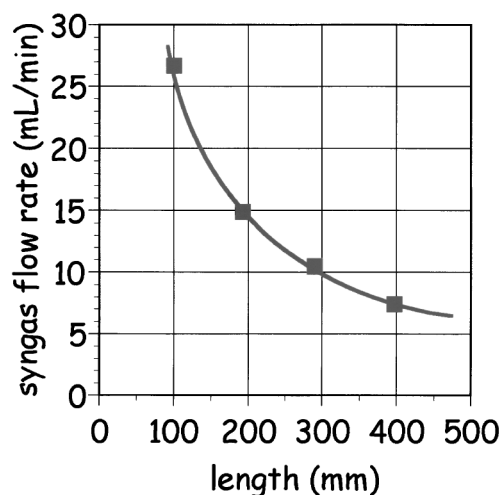


Fig. 2 Effect of Tube Length on Gas Flow Rate at 1 MPa, $H_2/CO/CO_2/Ar = 60/30/5/5$ Molar Ratio, I.D. = 50 μm

ーニング効率向上は単なる理論的予想で終わってしまう。

384 ウェルマイクロプレートフォーマットで、ほぼ 8 cm × 12 cm のサイズに 16 行 24 列の穴が並んでおり、一つの穴のサイズが 5 mm 弱と小さく、また数も多いため 96 ウェルでそうしたようにキャピラリーチューブを二本ずつ挿入 (Fig. 1(b)) するのは困難である。したがって、12 ライン HTS (Fig. 1(a)) のように反応ガスを触媒層の下から抜き出さざるを得ない。また、個々のラインも細い方が望ましいがラインの接続に市販の高圧継ぎ手を用いることは、技術的・経済的に困難である。このような、サイズ、形状、コストの制約の中で種々試行錯誤を繰り返した後、熱収縮チューブによる配管の接続および互換式注射針の利用に至った。本報告ではこれらの安価なデバイスおよびそれらを用いる HTS 反応器を試作したので報告する。

2. 実 験

配管には外径 0.3 mm、内径 0.1 mm の SUS 製チューブを用い、その接続には収縮後の内径が 0 mm となる特殊な熱収縮チューブを用いた。反応後のガスの減圧には、外径 0.375 mm、内径 50 μm 、長さ 15 cm のシリカ製チューブを用いた。

メタノール合成反応は内径 11 cm、内面高さ 6 cm の SUS 製高圧 HTS 反応器中、流通式で 1 MPa、498 K、 W/F は約 1 g·h/mol にて行った。SUS 製の互換式注射針を流用した触媒容器に市販の銅系酸化触媒 (ズドケミー社製触媒, MDC-3, $\phi 3$ mm, 高さ 3 mm, 円筒状) を一粒 (約 50 mg) ずつ充填後反応ガス ($H_2/CO/CO_2/N_2 = 60/30/5/5$) を流通させ、523 K まで昇温することで活性化を行った。活性は空時収率 (STY, g-MeOH/kg-cat/h) で表した。反応は 3 時間行い、生成したメタノールは、96 ディープウェルマイクロプレートの各ウェル中の水に別々に吸収し、呈色反応により定量した⁶⁾。

3. 結果と考察

Fig. 2 に内径 50 μm のシリカチューブに合成ガスを流通した時のチューブ長と流速の関係を示す。チューブの一端は 1 MPa、

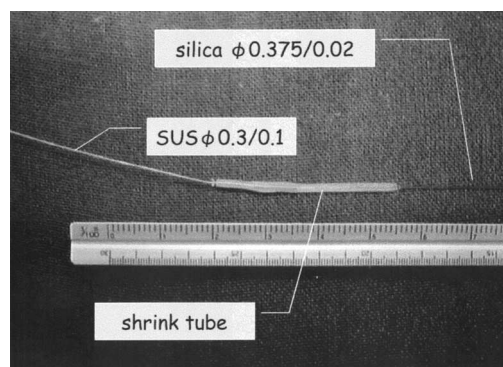
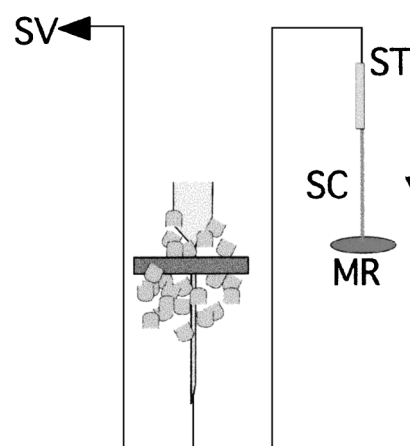


Fig. 3 Two-way Joint and Pressure Regulator



SC: silica capillary tube, ST: shrink tube, SV: stop valve, MR: microplate reader

Fig. 4 Low Cost Reaction Line Costing JPY1,000

他端は常圧として流速を測定した。 $W = 50$ mg, $W/F = 1$ g·h/mol の条件で各触媒層に合成ガスを流すには 15 cm のシリカチューブを使用すればよいことがわかった。このシリカチューブと SUS チューブを、長さ 6 cm 程度の熱収縮チューブを用いて接続し、減圧デバイスを試作した。中央の接合部で SUS 製チューブ末端がふさがれないように別のテフロンチューブで覆った。Fig. 3 では分かりやすいように短い熱収縮チューブを使い、内部の SUS チューブは赤色のチューブで覆ってある。

シリカチューブの解放端以外の部分の圧力は反応圧と同じく、1 MPa となるため、配管後のガス漏れチェックは必須である。キャピラリーチューブを包むように熱収縮がきちんと完了していればガス漏れは検出されなかった^{*1)}。これらのデバイスを使い、触媒容器として注射針を用いて反応ラインを作成した (Fig. 4)。前処理中は合成ガスは左のラインを流れ、反応中はストップバルブを閉めるためにガスは右の圧損の大きなラ

*1) ただし、今回用いた熱収縮チューブは耐圧シールのためのものではない。また、強く引っ張ると抜けることがある。

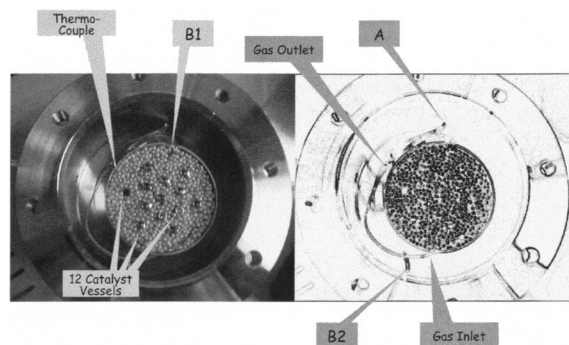


Fig. 5 Photograph of Low Cost Reactor with 12 Lines

インを流れる。シリカチューブの端は96ディーブウェルマイクロプレートに入れたトラップ用の水の中へ挿入されており、シリカチューブにより減圧された反応ガス中のメタノールはこの水に吸収される。Fig. 4の触媒容器を12個、高压容器（内径110 mm）に入れ（Fig. 5）、Cu系酸化物触媒を各触媒容器に充填して反応に供した。

左右の図は同じ写真をコントラストを変えて示してある。高压HTS反応器内部中央の容器は底がフラットなアルミニウム製で、ここに12個の触媒容器とその下から出ているSUSチューブ24本、および触媒容器を均温とするための銅粒（2~3 mm径）が充填されている。Aの穴からは反応ガスの導入、排出用SUSチューブが各1本とシース熱電対が入っている。反応ガスはAを通るチューブから入り各触媒層を抜けるほかに、Aを通る他方のチューブからも外部に出ている。このラインには背圧弁が備えてあり、各触媒層からのガスの流出量が変動しても高压HTS反応器の圧力を一定に保てるようにしている。したがって、各触媒層から出たガスが減圧されるシリカチューブには常に一定の差圧がかかっている。また、転化率は高々数%となるように反応条件を設定してあるため、シリカチューブを通るガスの組成もほぼ同じと見なせることから各触媒層のガス流量はほぼ等しいと言える。

各触媒容器から出た合計24本のラインはアルミ容器のB1のふちからアルミ容器の外周を廻り、B2の穴から外部に出ている。B2の箇所は24本のSUS管を束ねたものである。そのうち12本はストップバルブへ接続され、残りの12本はシリカチューブを通過して常圧まで減圧され、96ディーブウェルマイクロプレートに入れたメタノールトラップ用の水を通過後ドラフトへ排気されている。本反応では生成物への選択性が高く、生成物による反応阻害もないため、W/Fと転化率が比例する低転化率領域で反応を行う限り、多少触媒ごとにW/Fが異なってもこのようにしてトラップしたメタノールの蓄積量からSTYを正しく評価できる。ただし、上記のように差圧は固定されてしまうので、W/Fを変えるときには反応圧力を変えるか、触媒充填量を変えるか、シリカチューブを取り替えるか、しかない。図には示さないが、触媒充填後、温度分布をフラットにするためにさらに全体を5 mm径程度のアルミ粒で覆い反応に供した。このラインのコストは1ライン当たり1,000円程度であった。

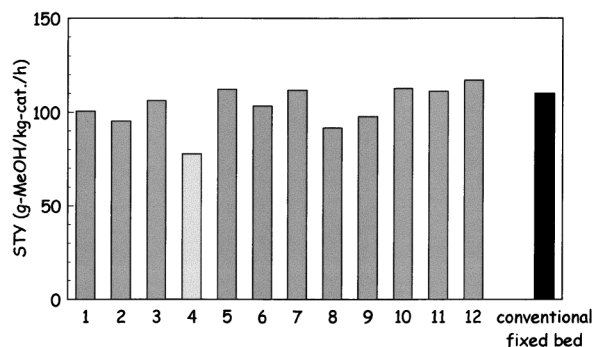


Fig. 6 Activity Evaluation of Identical Cu Oxide Catalysts

HTS反応の一次スクリーニングで数多くの触媒を評価するためには、様々な要素を切り捨ててしまい、最も必要な観点からのみ評価するのが通常である。たとえば、薄膜状に形成した触媒に反応ガスを吹き付けるとともにその周辺のガスを質量分析へ導入して、生成物量がある程度以上の濃度かどうかをチェックする方法はその最たるものであろう。この手法は固体触媒の定量的な活性評価とは言えないが、スクリーニングの速度は尋常ではない。要はスクリーニングの目的次第である。本報告の反応装置では一応固定床流通式反応器の体裁をとっているものの、触媒の粒径（外径3 mm）が反応器内径（4.5 mm）に近く、反応ガスの吹き抜けなどの可能性もあることから、どの程度定量的な活性評価を行えるかについては慎重に検討する必要がある。Fig. 6に12個の触媒の活性を示す。

活性はNo. 4を除いて 104 ± 13 g-MeOH/kg-cat./hと、20/36メッシュに整粒した触媒を用いた従来の固定床反応器による測定結果と近いことから、前報の触媒容器¹⁾⁶⁾と同等の性能を示していると言える。また、触媒粒子サイズが大幅に異なっているにもかかわらず反応温度、圧力が等しい条件下ではほぼ同じ活性が得られているためThiele数と触媒有効拡散係数の関係図に当てはめると触媒有効拡散係数はかなり良いと言える。一方、20/36メッシュ触媒粒子の見かけ比重はほぼ1であったので、この場合の空げき率は55%であるが、内径4.5 mmの注射針に外径3 mmの触媒粒子を入れるとやはり空げき率は55%となる。このように空げき率が同程度であることも留意点として挙げられよう。

以上のことから、本装置を225℃、1 MPaでのメタノール合成反応に用いる場合には2次スクリーニング用の定量的な評価も可能であると言える。ただし、No. 4ラインについては、減圧用キャピラリーの接合部が詰まったために流速が低下してW/Fが上昇したことがSTY低下の原因であった。反応器作製後の流速の念入りなチェックが必要である。

今後、同様の安価なアセンブリを用いて、さらに多くのラインを有するHTS反応器の作製を予定している。

謝辞

本研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業における研究プロジェクト「低環境負荷型高品位輸送用燃料の合成」（JSPS-RFTF98P01001）ならびに、文部科学省21世紀COEプ

ログラム「大分子複雑系未踏化学」により行われており、ここに感謝します。

References

- 1) Omata, K., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (4), 317 (2000).
- 2) Omata, K., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (5), 327 (2001).
- 3) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 192 (2002).
- 4) Umegaki, T., Omata, K., Ishiguro, G., Watanabe, Y., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (3), 181 (2003).
- 5) Omata, K., Umegaki, T., Watanabe, Y., Nukui, N., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (3), 189 (2003).
- 6) Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Hashimoto, M., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (5), 328 (2003).
- 7) Omata, K., Hashimoto, M., Watanabe, Y., Umegaki, T., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (6), 383 (2003).
- 8) Omata, K., Watanabe, Y., Hashimoto, M., Umegaki, T., Yamada, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (6), 387 (2003).
- 9) Klein, J., Zech, T., Newsam, J. M., Schunk, S. A., *Appl. Catal. A: General*, **254**, 12 (2003).

要 旨

メタノール合成触媒の評価に用いるハイスループットスクリーニング反応器用廉価配管デバイスの考案

小俣光司, 橋本正彦, 渡辺裕輔, スタルト, 梅垣哲士, 山田宗慶

東北大学大学院工学研究科, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07

著者らの開発した 96 ウェルマイクロプレートを用いる HTS (high-throughput screening) 反応器は, メタノール合成用 7 成分銅系触媒の組成最適化などの用途には十分な数のリアクターラインを有しているが, 新規な触媒を探索するための 1 次スク

リーニングにはさらに多くのリアクターラインが必要な場合がある。そのような多数のラインの配管に必要となる安価なデバイスならびにそれを用いる安価なメタノール合成触媒開発用 HTS 反応器を試作したので報告する。